

TRIMERIZATION OF ETHYLENE**Publication number:** JP9020692**Publication date:** 1997-01-21**Inventor:** MONOI HISASHI; TORIGOE HIDENOBU; FUSHIMI
MASAKI; YAMAMOTO MASAKAZU**Applicant:** SHOWA DENKO KK**Classification:****- international:** **B01J31/22; C07B61/00; C07C2/26; C07C11/107;
C08F10/00; C07B61/00; B01J31/16; C07B61/00;
C07C2/00; C07C11/00; C08F10/00; C07B61/00; (IPC1-
7): C07B61/00; C07C11/107; B01J31/22; C07C2/26;
C08F10/00****- European:****Application number:** JP19950170947 19950706**Priority number(s):** JP19950170947 19950706[Report a data error here](#)**Abstract of JP9020692**

PROBLEM TO BE SOLVED: To selectively and efficiently obtain highly purified 1-hexene from ethylene by using a catalyst composed of a reaction product of a chromium salt with a metallic amide, an inorganic oxide solid, alumoxane and an electron donor compound. **SOLUTION:** Ethylene is trimerized by using a catalyst composed of (A) a reaction product of chromium salt (preferably chromous chloride or chromic chloride) with a metallic amide [preferably a bis(trialkyl)amide salt, etc., such as lithium diisopropylamide], (B) an inorganic oxide solid (e.g.; silica), (C) an alumoxane (preferably an alkylalumoxane such as isbutylalumoxane) and (D) an electron donor compound (e.g.; dimethoxymethane). The component A is preferably obtained by reacting a chromium salt with a metallic amide in a ratio of (1:3) of the former to the latter in a solvent such as tetrahydrofuran at -20 deg.C to 40 deg.C for 1-5hrs. Water is preferably removed prior to the use of component B. A trimerizing temperature of ethylene is preferably 0-150 deg.C.

Data supplied from the **esp@cenet** database - Worldwide

(19) 日本国特許庁 (J P)

(12) 公 開 特 許 公 報 (A)

(11) 特許出願公開番号

特開平9-20692

(43) 公開日 平成 9 年 (1997) 1 月 21 日

(51) Int.Cl. ⁸	識別記号	序内整理番号	F I	技術表示箇所
C 0 7 C 11/107		9546-4H	C 0 7 C 11/107	
B 0 1 J 31/22			B 0 1 J 31/22	X
C 0 7 C 2/26		9546-4H	C 0 7 C 2/26	
C 0 8 F 10/00			C 0 8 F 10/00	
// C 0 7 B 61/00	3 0 0		C 0 7 B 61/00	3 0 0
審査請求 未請求 請求項の数10 O L (全 8 頁)				
(21) 出願番号	特願平7-170947		(71) 出願人	000002004 昭和電工株式会社 東京都港区芝大門 1 丁目13番 9 号
(22) 出願日	平成 7 年 (1995) 7 月 6 日		(72) 発明者	物井 尚志 大分県大分市大字中の洲 2 番地 昭和電工 株式会社大分研究所内
			(72) 発明者	鳥越 秀信 大分県大分市大字中の洲 2 番地 昭和電工 株式会社大分研究所内
			(72) 発明者	伏見 正樹 大分県大分市大字中の洲 2 番地 昭和電工 株式会社大分研究所内
			(74) 代理人	弁理士 矢口 平
				最終頁に続く

(54) 【発明の名称】 エチレンの三量化方法

(57) 【要約】

【構成】 クロム塩と金属アミドの反応生成物、無機酸化物固体、アルモキサンおよび電子供与体化合物から成る触媒を用いることを特徴とするエチレンの三量化方法。

【効果】 本発明の触媒を用いることで、純度の高い 1-ヘキセンを選択的に製造することができる。

【特許請求の範囲】

【請求項1】 クロム塩と金属アミドの反応生成物、無機酸化物固体、アルモキサンおよび電子供与体化合物から成る触媒を用いることを特徴とするエチレンの三量化方法。

【請求項2】 クロム塩と金属アミドの反応生成物を無機酸化物固体に担持して得られた固体成分、アルモキサンおよび電子供与体化合物から成る触媒を用いる請求項1に記載のエチレンの三量化方法。

【請求項3】 請求項2に記載の固体成分をアルモキサンで処理して得られた固体触媒成分および電子供与体化合物から成る触媒を用いる請求項1に記載のエチレンの三量化方法。

【請求項4】 請求項3に記載の固体触媒成分を電子供与体化合物で処理することにより得られる固体触媒を用いる請求項1に記載のエチレンの三量化方法。

【請求項5】 クロム塩が塩化第一クロムまたは塩化第二クロムである請求項1に記載のエチレンの三量化方法。

【請求項6】 金属アミドがアルカリ金属アミド塩、アルカリ土類金属アミド塩、シリルアミド塩である請求項1に記載のエチレンの三量化方法。

【請求項7】 金属アミドがビス(トリアルキル)アミド塩またはビス(トリアルキルシリル)アミド塩である請求項1に記載のエチレンの三量化方法。

【請求項8】 アルモキサンがポリアルキルアルモキサンである請求項1に記載のエチレンの三量化方法。

【請求項9】 電子供与体化合物が一つ以上の原子を介して存在する二個以上のエーテル結合を有する化合物である請求項1に記載のエチレンの三量化方法。

【請求項10】 電子供与体化合物が環状エーテルである請求項1に記載のエチレンの三量化方法。

【発明の詳細な説明】

【0001】

【産業上の利用分野】本発明はエチレンの三量化方法に関する。さらに詳しくは、クロム塩と金属アミドの反応生成物、無機酸化物固体、アルモキサンおよび電子供与体化合物から成る触媒を用いて、純度の高い1-ヘキセンを選択的に製造する方法に関する。

【0002】

【従来の技術】エチレンの三量化により1-ヘキセンを製造する方法に関してはすでにいくつかの提案がある。例えば、特公平4-66457ではクロム(III)トリス(2-エチルヘキサノエート)、ポリヒドロカルビルアルミニウムオキシド、ドナー配位子から成る触媒により、エチレンから1-ヘキセンを製造する方法が記載されている。しかしながらこの方法では、触媒の活性が低い上に、多量のポリエチレンが副生してしまうという問題があった。また、特開平3-115406、3-128904ではクロム塩、金属ピロリド、電子供与体化合物、無機酸化物固体から成る触媒によりエチレンから1-

ヘキセンを製造する方法が記載されている。しかしながらこの方法では、触媒調製操作が煩雑な上に、活性が低く、得られたヘキセン類に対する1-ヘキセンの純度が低いという問題があった。また、特開平6-145241、6-157654、6-157655、6-263822にはクロム-ピロリル結合を含むクロム化合物とアルキルアルミニウムから成る触媒によりエチレンから1-ヘキセンを製造する方法が記載されている。しかしながらこの方法では活性が低く、触媒の取り扱いおよび反応器への触媒の導入を行い易くするために、無機酸化物固体に担持すると多量のポリエチレンが副生してしまうという問題があった。

【0003】

【発明が解決しようとする課題】本発明の目的は、上記問題点が改良された、純度の高い1-ヘキセンを選択的かつ効率的に製造する方法を提案することにある。

【0004】

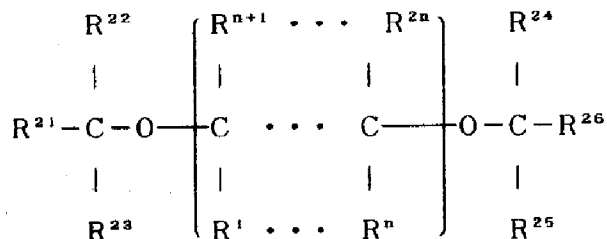
【課題を解決するための手段】本発明者らは、上記課題に鑑みて鋭意検討した結果、クロム塩と金属アミドの反応生成物、無機酸化物固体、アルモキサンおよび電子供与体化合物から成る触媒を用いることにより、純度の高い1-ヘキセンを選択的かつ効率的に製造する方法を見だし、本発明を完成するに至った。

【0005】以下、本発明を具体的に説明する。本発明に用いるクロム塩としては、塩化第一クロム、塩化第二クロム、フッ化第一クロム、フッ化第二クロム、臭化第一クロム、臭化第二クロム、ヨウ化第一クロム、ヨウ化第二クロムなどのようなハロゲン化合物が挙げられ、なかでも塩化第一クロムまたは塩化第二クロムが好ましい。

【0006】金属アミドとしては、一級および/または二級アミンまたは一級および/または二級シリルアミンとアルカリ金属および/またはアルカリ土類金属とを反応させて得られる任意の金属アミドで良い。金属アミドの炭化水素部分には2から50の炭素原子が含まれ、直鎖または分岐鎖、環式または非環式、芳香族または脂肪族の炭化水素基から成る。例として、リチウムジメチルアミド、ナトリウムジメチルアミド、リチウムジエチルアミド、ナトリウムジエチルアミド、リチウムジイソプロピルアミド、ナトリウムジイソプロピルアミド、リチウムジシクロヘキシルアミド、ナトリウムジシクロヘキシルアミド、リチウムジフェニルアミド、ナトリウムジフェニルアミド、リチウムビス(トリメチルシリル)アミド、ナトリウムビス(トリメチルシリル)アミド、リチウムビス(トリエチルシリル)アミド、ナトリウムビス(トリエチルシリル)アミドなどが挙げられ、中でもリチウムジイソプロピルアミドのようなビス(トリアルキル)アミド塩またはリチウムビス(トリメチルシリル)アミドのようなビス(トリアルキルシリル)アミド塩が好ましい。

【0007】クロム塩と金属アミドの反応はジエチルエーテル、テトラヒドロフラン、ジオキサン、1, 2-ジメトキシエタンなどのようなエーテル系溶媒中で行われる。特にテトラヒドロフランまたは1, 2-ジメトキシエタンが好ましい。クロム塩と金属アミドの反応は1:3で行うことが好ましい。反応温度は-78℃～溶媒の沸点、好ましくは-20℃～40℃、また反応時間は10分～24時間、好ましくは1～5時間である。この反応の結果、例えば塩化第二クロムとリチウムビス(トリメチルシリル)アミドの反応の場合には塩化リチウムが析出するが、濾過によりこの析出塩を除去後、エーテル系溶媒を真空下で除去し、得られた固体をペンタン、ヘキサン、ヘプタン、シクロヘキサン、ベンゼン、トルエンなどのような不活性炭化水素に溶解して反応生成物とする。

【0008】無機酸化物固体としては、シリカ、アルミナ、シリカ-アルミナ、リン酸アルミニウムなどが挙げられる。無機酸化物固体は、使用される前に予め、吸着した水分を除去しておくことが望ましい。無機酸化物固体の乾燥は、通常モレキュラーシーブ流通下で乾燥した窒素ガス気流下で、温度100～900℃の範囲、30分～10時間の範囲から任意に選択して行われる。充分な量の窒素ガスによる、固体の流動状態下で乾燥させることが好ましい。



(式中、nは1≦n≦10の整数であり、R¹～R²⁶は炭素、水素、酸素、ハロゲン、窒素、イオウ、リン、ホウ素、およびケイ素から選択される少なくとも一種の元素を有する置換基であり、任意のR¹～R²⁶は共同してベンゼン環以外の環を形成していてもよく、また主鎖中には炭素以外の原子が含まれていても良い。)

【0011】このような一つ以上の原子を介して存在する二個以上のエーテル結合を有する化合物としては、例えばジメトキシメタン、1, 1-ジメトキシエタン、2, 2-ジメトキシプロパン、1, 2-ジメトキシエタン、1, 3-ジメトキシプロパン、ジグリム、トリグリム、2, 3-ジメトキシブタン、2, 3-ジメチル-2, 3-ジメトキシブタン、2, 2-ジメチル-1, 3-ジメトキシプロパン、2, 2-ジイソブチル-1,

【0009】アルモキサンとしては、メチルアルモキサン、エチルアルモキサン、イソブチルアルモキサン、ヘキシルアルモキサン、クロロアルモキサンなどが挙げられ、中でもイソブチルアルモキサンのようなアルキルアルモキサンが好ましい。これらは公知の方法でトリアルキルアルミニウムの1当量あたり水0.5ないし1.2当量の比率で水または含水物質をトリアルキルアルミニウム化合物と反応させて得られる。例えば、Camra (Makromol. Chem. 191, 1641 (1990)) は冷却したトリアルキルアルミニウムのトルエン溶液に直接水を導入することによりアルキルアルモキサンを得ている。

【0010】電子供与体化合物としては、一つ以上の原子を介して存在する二個以上のエーテル結合を有する化合物または環状エーテルが挙げられる。一つ以上の原子を介して存在する二個以上のエーテル結合を有する化合物において、エーテル結合間に存在する原子は、炭素、ケイ素、酸素、窒素、イオウ、リン、ホウ素からなる群から選択される一種以上であり、原子数は1以上である。このような一つ以上の原子を介して存在する二個以上のエーテル結合を有する化合物としては、例えば下記式で示される化合物を挙げることができる。

【化1】

3-ジメトキシプロパン、2-イソプロピル-2-イソベンチル-1, 3-ジメトキシプロパン、2, 2-ジシクロヘキシル-1, 3-ジメトキシプロパン、2, 2-ビス(シクロヘキシルメチル)-1, 3-ジメトキシプロパン、2-イソプロピル-2-シクロヘキシル-1, 3-ジメトキシプロパン、2-イソプロピル-2-s-ブチル-1, 3-ジメトキシプロパン、2, 2-ジフェニル-1, 3-ジメトキシプロパン、2-イソプロピル-2-シクロベンチル-1, 3-ジメトキシプロパンなどが挙げられる。このような一つ以上の原子を介して存在する二個以上のエーテル結合を有する化合物は二種以上併用して用いることができる。

【0012】また、環状エーテルとしては例えばテトラヒドロフラン、1, 3-ジオキサラン、2-メチルテト

ラヒドロフラン、2, 5-ジメチルテトラヒドロフラン、2, 2, 5, 5-テトラメチルテトラヒドロフラン、2, 2-ジメチルテトラヒドロフラン、テトラヒドロピラン、1, 4-ジオキサン、2-メチルテトラヒドロピラン、2, 6-ジメチルテトラヒドロピラン、2, 2, 6, 6-テトラメチルテトラヒドロピランなどが挙げられる。このような環状エーテルは二種以上併用して用いることができる。

【0013】クロム塩と金属アミドの反応生成物を無機酸化物固体に担持する場合には、ペンタン、ヘキサン、ヘプタン、シクロヘキサン、ベンゼン、トルエンなどのような不活性化炭化水素中で行う。無機酸化物固体に対するクロム原子の担持量は0.01~10wt%、好ましくは0.1~5wt%である。反応温度は-78℃~溶媒の沸点、好ましくは-20℃~50℃、また反応時間は10分~24時間、好ましくは30分~5時間である。担持反応後、溶媒を真空下で除去する方法、または汙過によって分離する方法によって流動性の良い固体成分が得られる。

【0014】上記固体成分をアルモキサンで処理する場合には、ペンタン、ヘキサン、ヘプタン、シクロヘキサン、ベンゼン、トルエンなどのような不活性化炭化水素中で行う。固体成分中のクロム原子に対して、処理に用いるアルモキサン中のアルミニウム原子が、アルミニウム/クロム モル比=1~1000、好ましくは5~100となるような量で処理を行うのが好ましい。反応温度は-78℃~溶媒の沸点、好ましくは-20℃~50℃、また反応時間は10分~24時間、好ましくは30分~5時間である。処理後、溶媒を真空下で除去する方法、または汉過によって分離する方法によって流動性の良い固体触媒成分が得られる。

【0015】上記固体触媒成分を電子供与体化合物で処理する場合には、ペンタン、ヘキサン、ヘプタン、シクロヘキサン、ベンゼン、トルエンなどのような不活性化炭化水素中で行う。固体成分中のクロム原子に対して、処理に用いる電子供与体化合物が、電子供与体化合物/クロム モル比=0.001~100、好ましくは0.01~50となるような量で処理を行うのが好ましい。反応温度は-78℃~溶媒の沸点、好ましくは-20℃~50℃、また反応時間は10分~24時間、好ましくは30分~5時間である。処理後、溶媒を真空下で除去する方法、または汉過によって分離する方法によって流動性の良い固体触媒が得られる。

【0016】本発明の方法を実施するにあたり、エチレンの三量化方法としては溶媒を用いる液相反応あるいは気相反応などが可能である。液相反応で用いる溶媒としては、プロパン、ブタン、イソブタン、ペンタン、ヘキサン、ヘプタン、オクタン、シクロヘキサン、メチルシクロヘキサン、デカリンなどの直鎖状または脂環式の飽和炭化水素、ベンゼン、トルエン、キシレン、エチルベ

ンゼン、テトラリンなどの芳香族炭化水素、クロロホルム、塩化メチレン、ジクロロエタン、トリクロロエタン、テトラクロロエタンなどの鎖状塩素化炭化水素、およびクロロベンゼン、ジクロロベンゼンなどの塩素化芳香族炭化水素などが用いられる。これらの溶媒のうち、直鎖状または脂環式の飽和炭化水素が好ましい。また、1-ヘキセンそのものを溶媒として用いることもできる。

【0017】エチレンの三量化反応の温度は通常0~250℃、好ましくは0~150℃であり、圧力は常圧ないし250Kg/cm²であるが、100Kg/cm²以下で十分である。反応は回分式、連続式いずれでも実施できる。滞留時間は1分~20時間の範囲で行われる。また、反応時に水素を共存させることもできる。

【0018】本発明の方法でエチレンの三量化を実施するにあたり、触媒の導入方法として、1)クロム塩と金属アミドの反応生成物、無機酸化物固体、アルモキサンおよび電子供与体化合物をそれぞれ反応器に導入する方法、2)クロム塩と金属アミドの反応生成物を無機酸化物固体に担持して得られた固体成分、アルモキサンおよび電子供与体化合物をそれぞれ反応器に導入する方法、3)上記固体成分をアルモキサンで処理して得られた固体触媒成分および電子供与体化合物をそれぞれ反応器に導入する方法、4)上記固体触媒成分を電子供与体化合物で処理して得られた固体触媒を反応器に導入する方法のうち、いずれの方法を用いても純度の高い1-ヘキセンを選択的に製造することができる。1)~4)いずれの場合でも、無機酸化物固体に対するクロム原子の導入量または担持量は0.01~10wt%、好ましくは0.1~5wt%、クロム原子に対して導入または処理に用いるアルモキサン中のアルミニウム原子が、アルミニウム/クロム モル比=1~1000、好ましくは5~100、クロム原子に対して導入または処理に用いる電子供与体化合物が、電子供与体化合物/クロム モル比=0.001~100、好ましくは0.01~50となるような量で実施される。

【0019】本発明で得られる1-ヘキセンは、エチレンと1-ヘキセンの共重合体のようなオレフィン重合体製造時のモノマーとして、あるいは種々の有機化合物製造時の原料として用いることができる。以下に実施例および比較例を挙げて、本発明をさらに詳細に説明するが、本発明はこれらの実施例に限定されるものではない。

【0020】

【実施例】

実施例1

(1)クロム塩と金属アミドの反応

無水塩化第二クロム1.93g(12.2mmol)にテトラヒドロフラン30mlを加えスラリーとした。氷浴で0~3℃に冷却後、Aldrich社製1.0mo

1/1 リチウム(ビストリメチルシリル)アミドのヘキサン溶液36.6ml(36.6mmol)を添加した。25℃で4時間攪拌し塩化第二クロムが完全に消失したのを確認後、真空下で溶媒を完全に除去した。得られた濃緑色の塊にヘキサン100mlを加えこれを溶解し、グラスフィルターで濾過して副生した塩化リチウムを除去した。得られた溶液のクロム濃度を測定すると、0.12mmol-Cr/ml(6.2mg-Cr/ml)であった。

(2) エチレンの三量化

1.5Lのオートクレーブにヘプタン600ml、600℃で4時間焼成したDAVISON952グレードのシリカ0.2g、上記クロム溶液0.32ml、東ソー・アクゾ社製イソブチルアルモキシンの1.2mol/lヘキサン溶液0.96ml、1,2-ジメトキシエタンの0.01mol/lヘプタン溶液0.96mlを順次仕込んだ。100℃に昇温後、水素を3Kg/cm²、エチレンを30Kg/cm²順次導入し、反応を開始した。以後全圧を一定に保ち、反応温度を100℃に維持した。1時間後、エタノールを圧入して反応を停止した。反応器を室温まで冷却し、脱気し、生成物をガスクロマトグラフで定量した。結果を表1に示す。ポリエチレンがほとんど副生せずに、高い活性で純度の高い1-ヘキセンが選択的に得られた。

【0021】実施例2

(1) 固体成分の調製

600℃で4時間焼成したDAVISON952グレードのシリカ2.0gにヘキサン30mlを加えスラリーとした。40℃で実施例1(1)で得られたクロム溶液3.2mlを添加し、1時間攪拌した。真空下で溶媒を除去し、固体成分とした。

(2) エチレンの三量化

1.5Lのオートクレーブにヘプタン600ml、上記固体成分0.2g、東ソー・アクゾ社製イソブチルアルモキシンの1.2mol/lヘキサン溶液0.96ml、1,2-ジメトキシエタンの0.01mol/lヘプタン溶液0.96mlを順次仕込んだ。100℃に昇温後、水素を3Kg/cm²、エチレンを30Kg/cm²順次導入し、反応を開始した。以後全圧を一定に保ち、反応温度を100℃に維持した。1時間後、エタノールを圧入して反応を停止した。反応器を室温まで冷却し、脱気し、生成物をガスクロマトグラフで定量した。結果を表1に示す。

【0022】実施例3

(1) 固体触媒成分の調製

600℃で4時間焼成したDAVISON952グレードのシリカ2.0gにヘキサン30mlを加えスラリーとした。40℃で実施例1(1)で得られたクロム溶液3.2mlを添加し、1時間攪拌した。真空下で溶媒を除去し、固体成分とした。この固体成分2.0gにヘキ

サン30mlを加えスラリーとした。25℃で東ソー・アクゾ社製イソブチルアルモキシンの1.2mol/l

ヘキサン溶液0.96mlを添加し、2時間攪拌した。真空下で溶媒を除去し、固体触媒成分とした。

(2) エチレンの三量化

1.5Lのオートクレーブにヘプタン600ml、上記固体触媒成分0.2g、1,2-ジメトキシエタンの0.01mol/lヘプタン溶液0.96mlを順次仕込んだ。100℃に昇温後、水素を3Kg/cm²、エチレンを30Kg/cm²順次導入し、反応を開始した。以後全圧を一定に保ち、反応温度を100℃に維持した。1時間後、エタノールを圧入して反応を停止した。反応器を室温まで冷却し、脱気し、生成物をガスクロマトグラフで定量した。結果を表1に示す。

【0023】実施例4

(1) 固体触媒の調製

実施例3(1)で得られた固体触媒成分2.0gにヘキサン30mlを加えスラリーとした。25℃で1,2-ジメトキシエタンの0.1mol/lヘプタン溶液0.96mlを添加し、2時間攪拌した。真空下で溶媒を除去し、固体触媒とした。

(2) エチレンの三量化

1.5Lのオートクレーブにヘプタン600ml、上記固体触媒0.2gを仕込んだ。100℃に昇温後、水素を3Kg/cm²、エチレンを30Kg/cm²順次導入し、反応を開始した。以後全圧を一定に保ち、反応温度を100℃に維持した。1時間後、エタノールを圧入して反応を停止した。反応器を室温まで冷却し、脱気し、生成物をガスクロマトグラフで定量した。結果を表1に示す。

【0024】実施例5

実施例1(2)において、電子供与体化合物をテトラヒドロフランとする以外は、全て実施例1(2)と同様に反応を行った。結果を表1に示す。

【0025】実施例6

実施例2(2)において、電子供与体化合物をテトラヒドロフランとする以外は、全て実施例2(2)と同様に反応を行った。結果を表1に示す。

【0026】実施例7

実施例3(2)において、電子供与体化合物をテトラヒドロフランとする以外は、全て実施例3(2)と同様に反応を行った。結果を表1に示す。

【0027】実施例8

実施例4(1)において、電子供与体化合物をテトラヒドロフランとする以外は、全て実施例4(1)と同様に反応を行った。結果を表1に示す。

【0028】実施例9

実施例3において、無機酸化物固体に対するクロム原子の担持量を0.5wt%、イソブチルアルモキシンの添加量を4.8ml、1,2-ジメトキシエタンの添加量

を0.48mlとする以外は、全て実施例3と同様に反応を行った。結果を表1に示す。

【0029】実施例10

実施例3(1)において、イソブチルアルモキサン中のアルミニウム原子がアルミニウム/クロム モル比=60とする以外は、全て実施例3(1)と同様に反応を行った。結果を表1に示す。

【0030】実施例11

実施例3(2)において、1, 2-ジメトキシエタン/クロム モル比=0.5とする以外は、全て実施例3(2)と同様に反応を行った。結果を表1に示す。

【0031】実施例12

実施例7において、テトラヒドロフラン/クロム モル比=0.5とする以外は、全て実施例7と同様に反応を行った。結果を表1に示す。

【0032】実施例13

実施例3(2)において、電子供与体化合物を1, 4-ジオキサンとする以外は、全て実施例3(2)と同様に反応を行った。結果を表1に示す。

【0033】実施例14

実施例3(2)において、電子供与体化合物を1, 3-ジメトキシプロパンとする以外は、全て実施例3(2)と同様に反応を行った。結果を表1に示す。

【0034】実施例15

実施例3(2)において、電子供与体化合物を2, 2-ジイソブチル-1, 3-ジメトキシプロパンとする以外は、全て実施例3(2)と同様に反応を行った。結果を表1に示す。

【0035】実施例16

実施例3(1)において、アルモキサンを東ソー・アクゾ社製メチルアルモキサンとする以外は、全て実施例3(1)と同様に反応を行った。結果を表1に示す。

【0036】実施例17

実施例3(2)において、水素を導入せず、エチレン圧を15Kg/cm²とする以外は、全て実施例3(2)と同様に反応を行った。結果を表1に示す。

【0037】実施例18

実施例3(2)において、水素を導入せず、エチレン圧を15Kg/cm²、反応温度を120℃とする以外は、全て実施例3(2)と同様に反応を行った。結果を表1に示す。

【0038】実施例19

実施例3(2)において、水素を導入せず、エチレン圧を7Kg/cm²とする以外は、全て実施例3(2)と同様に反応を行った。結果を表1に示す。

【0039】実施例20

実施例3(2)において、水素を導入せず、エチレン圧を7Kg/cm²、反応温度を120℃とする以外は、全て実施例3(2)と同様に反応を行った。結果を表1に示す。

【0040】実施例21

実施例12において、水素を導入せず、エチレン圧を7Kg/cm²、反応温度を120℃とする以外は、全て実施例12と同様に反応を行った。結果を表1に示す。

【0041】比較例1

実施例3(1)において、クロム化合物としてクロム塩と金属アミドの反応生成物のかわりに、等モルのSTR E M社製2-エチルヘキサン酸クロム(III)のヘキサン溶液を用いる以外は、全て実施例3と同様に反応を行った。結果を表1に示す。ポリエチレンが多量に副生し、1-ヘキセンの活性、純度ともに低い結果となった。

【0042】比較例2

(1)クロム錯体の調製

水素化ナトリウム0.79gにテトラヒドロフラン15mlを加え、これにテトラヒドロフラン5mlに溶解したピロール1.0mlを滴下した。室温で1時間攪拌した後、この溶液をテトラヒドロフラン25mlに懸濁した塩化第二クロム0.79gに滴下した。滴下後、20時間加熱還流した。沈澱を分別した後、溶媒を留去し、黒色のクロム錯体を得た。

(2)実施例3(1)において、クロム化合物としてクロム塩と金属アミドの反応生成物のかわりに、クロム原子に関して等モル量の上記(1)のクロム錯体を用いる以外は、全て実施例3と同様に反応を行った。結果を表1に示す。ポリエチレンが多量に副生し、1-ヘキセンの活性が著しく低い結果となった。

【0043】比較例3

比較例2(2)において、イソブチルアルモキサンのかわりにトリエチルアルミニウムを用いる以外は、全て比較例2と同様に反応を行った。結果を表1に示す。ポリエチレンが多量に副生し、1-ヘキセンの純度が低い結果となった。

【0044】比較例4

実施例3(1)において、イソブチルアルモキサンのかわりにトリエチルアルミニウムを用いる以外は、全て実施例3と同様に反応を行った。結果を表1に示す。1-ヘキセンの活性が著しく低い結果となった。

【0045】比較例5

実施例3(2)において、1, 2-ジメトキシエタンを用いない以外は、全て実施例3(2)と同様に反応を行った。結果を表1に示す。1-ヘキセンの選択率が低い結果となった。

【0046】比較例6

実施例7において、テトラヒドロフランを用いない以外は、全て実施例7と同様に反応を行った。結果を表1に示す。1-ヘキセンの選択率が低い結果となった。

【0047】比較例7

実施例1において、DAVISON952グレードのシリカを用いない以外は、全て実施例1と同様に反応を行った。結果を表1に示す。1-ヘキセンの活性、選択率

ともに低い結果となった。

【0048】

【表1】

実施例番号	エチレン圧 (kg/cm ²)	水素圧 (kg/cm ²)	反応温度 (°C)	活性 (g-1-ヘキセン/g-触媒・hr)	生成物分布 (重量%)		
					C 4	C 6 全体 1-ヘキセン	C 10~C 20 ポリエチレン
1	30	3	100	400	0.4	95.5	3.7
2	30	3	100	390	0.4	95.3	3.9
3	30	3	100	420	0.4	95.5	3.8
4	30	3	100	410	0.3	95.6	3.1
5	30	3	100	430	0.3	95.0	3.1
6	30	3	100	410	0.1	95.2	3.4
7	30	3	100	410	0.4	95.4	3.8
8	30	3	100	400	0.3	95.5	3.9
9	30	3	100	320	0.4	95.4	3.5
10	30	3	100	390	0.3	95.5	3.9
11	30	3	100	400	0.3	95.5	3.6
12	30	3	100	420	0.3	95.0	3.6
13	30	3	100	460	0.3	95.9	2.6
14	30	3	100	440	0.3	96.8	2.3
15	30	3	100	460	0.3	97.0	2.7
16	30	3	100	450	0.4	96.6	2.9
17	15	0	100	250	0.2	96.3	1.8
18	15	0	120	300	0.2	97.6	2.0
19	7	0	100	150	0.2	97.6	1.5
20	7	0	120	200	0.1	98.2	1.9
21	7	0	120	220	0.2	97.6	2.0
22	30	3	100	200	6.5	41.0	4.3
23	30	3	100	65	5.7	65.4	2.6
24	30	3	100	410	3.0	51.8	4.5
25	30	3	100	25	0.3	30.4	5.1
26	30	3	100	450	2.7	39.0	6.3
27	30	3	100	480	2.8	37.9	6.7
28	30	3	100	180	2.7	69.6	3.1
29	30	3	100	180	2.7	69.6	3.1

【0049】

【発明の効果】本発明を実施することにより、エチレンを三量化させて純度の高い1-ヘキセンを選択的かつ効

率的に製造することができ、工業的に極めて価値がある。

フロントページの続き

(72)発明者 山本 雅一
大分県大分市大字中の洲2番地 昭和電工
株式会社大分研究所内